

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## Bibliographic Information

**Method for producing osmotically and mechanically stable gel-like anion exchangers.**

Lutjens, Holger; Klipper, Reinhold; Martin, Georg; Mitschker, Alfred; Holzbrecher, Michael. (Bayer Aktiengesellschaft, Germany). PCT Int. Appl. (1999), 23 pp. CODEN: PIXXD2 WO 9954366 A1 19991028 Designated States W: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM. Designated States RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, ML, MR, NE, SN, TD, TG. Patent written in German. Application: WO 99-EP2399 19990408. Priority: DE 98-19817679 19980421. CAN 131:310974 AN 1999:691130 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
WO 9954366 1999-EP2399	A1 19990408	19991028	WO
W: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM			
RW: GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG			
DE 19817679 1998-19817679	A1 19980421	19991028	DE
AU 9938140 1999-38140	A1 19990408	19991108	AU
EP 1086152 1999-920616	A1 19990408	20010328	EP
R: AT, DE, FR, GB, IT, RO			
JP 2002512274 2000-544704	T2 19990408	20020423	JP



Priority Application

DE 1998-19817679	A	19980421
WO 1999-EP2399	W	19990408

**Abstract**

The title anion exchangers are manufd. by aminating crosslinked, gel-like styrene-divinylbenzene copolymer beads contg. alkyl halide groups, in the presence of an inorg. salt and in the absence of org. solvents. For example, acrylonitrile-divinylbenzene-styrene copolymer beads (prepn. given) were chloromethylated with ClCH<sub>2</sub>OMe, suspended in 3.51% aq. NaCl soln. and aminated with Me<sub>3</sub>N to give a title anion exchanger comprising 98% perfect beads (free from cracks and other defects), vs. 87% for beads manufd. by amination in H<sub>2</sub>O contg. no NaCl.



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C08F 8/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54366</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. Oktober 1999 (28.10.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02399  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b>            198 17 679.1      21. April 1998 (21.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LÜTJENS, Holger [DE/DE]; Rybnikerstrasse 12, D-51065 Köln (DE). KLIPPER, Reinhold [DE/DE]; Geilenkircherstrasse 29, D-50933 Köln (DE). MARTIN, Georg [DE/DE]; Von-Galen-Strasse 2, D-40764 Langenfeld (DE). MITSCHKER, Alfred [DE/DE]; Am Gartenfeld 50, D-51519 Odenthal (DE). HOLZBRECHER, Michael [DE/DE]; Am Scheffert 11, D-51766 Engelskirchen (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).   <b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>  <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02399 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 17 679.1      21. April 1998 (21.04.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LÜTJENS, Holger [DE/DE]; Rybnikerstrasse 12, D-51065 Köln (DE). KLIPPER, Reinhold [DE/DE]; Geilenkircherstrasse 29, D-50933 Köln (DE). MARTIN, Georg [DE/DE]; Von-Galen-Strasse 2, D-40764 Langenfeld (DE). MITSCHKER, Alfred [DE/DE]; Am Gartenfeld 50, D-51519 Odenthal (DE). HOLZBRECHER, Michael [DE/DE]; Am Scheffert 11, D-51766 Engelskirchen (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02399 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 17 679.1      21. April 1998 (21.04.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LÜTJENS, Holger [DE/DE]; Rybnikerstrasse 12, D-51065 Köln (DE). KLIPPER, Reinhold [DE/DE]; Geilenkircherstrasse 29, D-50933 Köln (DE). MARTIN, Georg [DE/DE]; Von-Galen-Strasse 2, D-40764 Langenfeld (DE). MITSCHKER, Alfred [DE/DE]; Am Gartenfeld 50, D-51519 Odenthal (DE). HOLZBRECHER, Michael [DE/DE]; Am Scheffert 11, D-51766 Engelskirchen (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING OSMOTICALLY AND MECHANICALLY STABLE GEL-LIKE ANION EXCHANGERS <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OSMOTISCH UND MECHANISCH STABILER GELFÖRMIGER ANIONENAUSTAUSCHER <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing gel-like anion exchangers by aminating cross-linked gel-like styrene divinylbenzene bead polymers containing alkyl halide groups, in the presence of an inorganic salt and in the absence of organic solvents.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gelförmiger Anionenaustauscher durch Aminierung vernetzter gelförmiger Styrol Divinylbenzol Perlpolymerisate, die Halogenalkylgruppen enthalten in Anwesenheit eines anorganischen Salzes und in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln.</p>				

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



**Verfahren zur Herstellung osmotisch und mechanisch stabiler gelförmiger**  
**Anionenaustauscher**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung basischer Anionenaustauscher mit einer verbesserten mechanischen und osmotischen Stabilität.

Für Anionenaustauscher gibt es heute eine Vielzahl interessanter Anwendungen. So werden sie zum Beispiel bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der Herstellung von  
10 Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochipherstellung für die Computerindustrie), zur Reinigung und Entfärbung von Zuckerlösungen und zur Entfernung von Schwermetallkomplexen aus Lösungen eingesetzt.

Für alle diese Anwendungen ist erwünscht, daß die in Perlform vorliegenden An-  
15 ionenaustauscher ihren Habitus behalten und nicht während der Anwendung teilweise oder auch gänzlich abgebaut oder in Bruchstücke zersplittern. Bruchstücke und Perlpolymerisatsplitter können dadurch während der Reinigung in die zu reinigenden Lösungen selbst gelangen und diese verunreinigen. Ferner ist das Vorhandensein von  
20 geschädigten Perlpolymerisaten für die Funktionweise der in Säulenverfahren eingesetzten Anionenaustauscher selbst ungünstig. Splitter führen zu einem erhöhten Druckverlust des Säulensystems und vermindern damit den Durchsatz an zu reinigender Flüssigkeit durch die Säule.

Verschiedene Faktoren beeinflussen die physikalische Stabilität der Anionenaustau-  
25 scher. Dazu gehören unter anderem die Bedingungen der Perlpolymerisatherstellung sowie die Bedingungen der Aminierung der aromatischen, vernetzten Haloalkylgruppen tragenden Copolymeren, die als Perlpolymerisate hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung war daher das Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung  
30 von Anionenaustauschern mit verbesserter Stabilität. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch Aminierung des gelförmigen Chlormethylats

in wäßriger, kleine Mengen eines anorganischen Salzes enthaltender Lösung, gelöst wird.

5 Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung gelförmiger Anionenaustauscher durch Aminierung vernetzter gelförmiger Styrol Divinylbenzol Perlpolymerisate, die Halogenalkylgruppen enthalten.

10 Als Basispolymerisat dient ein vernetztes Polymerisat ethylenisch einfach ungesättigter Monomere, die zum überwiegenden Teil aus mindestens einer Verbindung der Reihe Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren kernhalogenierten Derivaten wie Chlorstyrol bestehen.

15 In jüngster Zeit haben Ionenaustauscher mit möglichst einheitlicher Teilchengröße (nachfolgend "monodispers" genannt) zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil bei vielen Anwendungen aufgrund der günstigeren hydrodynamischen Eigenschaften eines Austauscherbettes aus monodispersen Ionenaustauschern wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können. Eine der Möglichkeiten, monodisperse Ionenaustauscher herzustellen, besteht im sogenannten seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses nichtfunktionalisiertes Polymerisat ("Saat") in Monomer gequollen, und dieses  
20 dann polymerisiert wird. Seed/feed-Verfahren werden beispielsweise in den Patentschriften EP-0 098 130, EP-0 101 943, EP-0 418 603, EP-0 448 391, EP-0 062 088, US-A 4 419 245 beschrieben.

25 Eine andere Möglichkeit monodisperse Ionenaustauscher herzustellen besteht darin, die zugrundeliegenden monodispersen Perlpolymerisate nach einem Verfahren herzustellen, bei dem die einheitlich ausgebildeten Monomertropfen durch Schwingungsanregung eines laminaren Stromes von Monomeren gebildet und anschließend polymerisiert werden US-A 4 444 961, EP-0 046 535.

30 Ein technisch ausgeübtes Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern, ausgehend von Perlpolymerisaten auf der Basis von Styrol Divinylbenzol (DVB) geht in

der Weise vor, daß die in den Perlpolymerisaten vorliegenden aromatischen Ring-systeme zunächst mit Chlormethylgruppen funktionalisiert (Chlormethylierung) und anschließend mit Aminen umgesetzt werden.

5 Bei der Chlormethylierung reagiert das vernetzte Perlpolymerisat auf Styrol/Divinylbenzol (DVB) Basis unter Katalyse mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Zinkchlorid, Zinn(IV)chlorid, Aluminiumchlorid oder anderen Friedel-Crafts-Verbindungen mit Monochlordimethylether unter Freisetzung von Methanol und anderen Komponenten - siehe EP-0 327 255.

10

Die Herstellung von Monochlordimethylether ist gewöhnlich begleitet mit dem Entstehen von karzinogenen Bischlordimethylether. Es gibt verschiedene Verfahrensvarianten zur Herstellung des Monochlordimethylether und seiner Umsetzung mit Perlpolymerisaten auf der Basis von Styrol Divinylbenzol (DVB) - siehe EP-  
15 0 327 255, US-A-4 225 677, US-A-4 207 398, US-A-5 523 327, DD-250 128, US-A 4 207 398.

20

Generell wird ein Überschuß des Chlormethylierungsagenzes eingesetzt, da dieses nicht nur als Agenz, sondern auch als Quellmittel für das Perlpolymerisat dient - siehe EP-0 776 911.

25

Nach beendeter Chlormethylierung gibt es verschiedene Möglichkeiten das verbliebene Reaktionsmedium, das insbesondere Monochlordimethylether enthält, von dem chlormethylierten Perlpolymerisat abzutrennen und das Chlormethylat aufzuarbeiten.

30

In JP-A-7-188 333 wird nach beendeter Chlormethylierung der verbliebene Monochlordimethylether durch Solvent Extraktion entfernt.

In EP-0 776 911 wird nach beendeter Chlormethylierung wäßrige Salzsäure zudosiert, der Ansatz auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt und nicht abreagiertes Monochlordimethylether destilliert. Das Chlormethylat wird zentrifugiert und fällt als feuchte Ware an.

In EP-0 327 255 werden nach der Chlormethylierung Methanol und Formaldehyd, gegebenenfalls auch Methylal, hinzudosiert. Der Ansatz wird gerührt, nach ca. 1 Stunde wird Salzsäure eindosiert. Der schon vorhandene und der neu gebildete Monochlordimethylether werden abdestilliert. Das Chlormethylat wird gegebenenfalls mit Methylal, dann mit Wasser gewaschen und anschließend mit wäßriger Natronlauge neutralisiert.

In EP-0 481 603 wird nach der Chlormethylierung Methanol zugesetzt, um restlichen Monochlordimethylether zu zersetzen. Das gelförmige Chlormethylat wird dann mit Methanol zur Entfernung von Nebenprodukten gewaschen.

In DD-250 129 wird nach der Chlormethylierung das Chlormethylat über eine Fritte abgetrennt und dann mit Methanol gewaschen.

Das erhaltene Chlormethylat kann in unterschiedlicher Weise mit verschiedenen Aminen zu Anionenaustauschern umgesetzt werden.

In der Technik häufig eingesetzt werden Anionenaustauscher mit tertiären - oder quartären Ammoniumgruppen. So ist der Einsatz von Anionenaustauschern mit Trimethylamin bzw. Dimethyl-, Hydroxyethylammoniumgruppierungen gebräuchlich.

EP-0 776 911 beschreibt die Aminierung eines aromatischen, vernetzten, Haloalkylgruppen enthaltenden Copolymeren. Das Copolymer selbst liegt als poröses Perlpolymerisat vor und wird durch Suspensionspolymerisation hergestellt. In den Beispielen 1 bis 4 wird die Aminierung poröser Chlormethylate in wäßrigen Kochsalzlösungen unter Zusatz von Toluol beschrieben. Das Chlormethylat wird mit einem Amin in Gegenwart von mindestens 100 Gewichtsteilen Wasser pro 100 Gewichtsteile Chlormethylat und mindestens 5 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen anorganischen Salzes pro 100 Gewichtsteile Wasser unter Zusatz von Toluol umgesetzt. Als Amin wird Trimethylamin, als anorganisches Salz Natriumchlorid in Gegenwart

organischer Solventien wie Benzol, Toluol, Xylol oder Dichlorethan eingesetzt. Aminiert wird bei einer Temperatur von 50°C. Die Druckfestigkeit der hergestellten Anionenaustauscherperlen wurde gemessen. Die Anwesenheit von mindestens 5 Gew.-% Natriumchlorid im Wasser während der Aminierung erhöht die Druckfestigkeit der Anionenaustauscher, im Vergleich zum Produkt hergestellt ohne Natriumchlorid, erheblich.

US-A 5 182 026 beschreibt die Aminierung eines aromatischen, vernetzten, Haloalkylgruppen enthaltenden Copolymeren. Das Copolymer selbst liegt als poröses Perlpolymerisat vor und wird durch Suspensionspolymerisation hergestellt. In den Beispielen 1 bis 3 und A bis C wird die Aminierung poröser Chlormethylate beschrieben. Die Aminierung wird in zwei Teilschritten durchgeführt. Zunächst wird mit primären oder sekundären Aminen umgesetzt, wodurch zwischen 15 und 95 % der Haloalkylgruppen umgesetzt werden. Anschließend wird das teilweise aminierte Harz mit tertiären Aminen wie Trimethylamin oder Triethylamin zu stark basischen Anionenaustauschern umgesetzt. Die Erstaminierung wird in Wasser unter Zusatz von 100 bis 280 g Kochsalz sowie einer Base wie NaOH bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C durchgeführt. Als Copolymer kann auch ein nach dem seed-Verfahren hergestelltes gelförmiges Polymerisat eingesetzt werden.

EP-0 481 603 beschreibt die Aminierung gelförmiger Copolymer-Perlen, die nach einem seed-Verfahren hergestellt wurden. Die Perlpolymerisate besitzen core/shell-Morphologie. Darunter versteht man, daß die Polymerstruktur der Perlen variiert mit der Entfernung vom Zentrum der Perlen. Während der Haloalkylierung erfolgt eine Nachvernetzung durch Einführung von Methylenbrücken. Das nachvernetzte, chlor-methylierte gelförmige Perlpolymerisat wird in Quellmitteln wie Wasser oder in einer Mischung von Wasser mit organischen Stoffen wie Methanol, Methylal oder Methylenchlorid mit aliphatischen, sekundären Aminen bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C aminiert. Ferner wird eine Base wie Natriumhydroxid zugesetzt. Kochsalz wird nicht zugesetzt. Als sekundäre Amine werden in mindestens stöchiometrischen Mengen Dimethylamin, Diethylamin oder Dipropylamin eingesetzt. In

das Harz werden durch die Funktionalisierung überwiegend schwach basische Gruppen eingeführt. Ferner entstehen durch Nachvernetzung Aminbrücken.

5 In EP-0 327 255 wird die Aminierung eines chlormethylierten gelförmigen Copolymeren auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol beschrieben. Eine wäßrige slurry des Chlormethylates wird mit Natronlauge versetzt. Gasförmiges Trimethylamin wird in den Autoklav destilliert. Es wird zunächst bei 15°C, dann 6 Stunden bei 28°C, gerührt.

10 EP-0 277 795 beschreibt die Aminierung eines chlormethylierten Styrol Divinylbenzol Copolymeren. Das Copolymere enthält 0,5 bis 2 Gew.-% Divinylbenzol. Das wassergequollene Chlormethylat wird in Wasser mit wäßriger Trimethylaminlösung versetzt und im Bereich zwischen 5 und 35°C gerührt.

15 In einem weiteren Beispiel wird Chlormethylat, hergestellt aus 100 g Copolymer, angeschlagen. Es werden 74 g Natriumchlorid, wäßrige Natronlauge und wäßrige Trimethylaminlösung zudosiert. Zunächst bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C, dann, zur Entfernung des Trimethylamins, wird destilliert. Alle Perlen sind fragmentiert.

20 In einem weiteren Beispiel wird wie oben verfahren, die Perlen werden aber in Ethylacetat slurried. Nach der Aminierung liegen stabile Anionenaustauscher vor.

25 In US-A 4 419 245 werden gelförmige Copolymere auf Styrol Divinylbenzol Basis - hergestellt nach dem seed/feed-Verfahren - chlormethyliert. Ein mol Chlormethylat wird in Wasser aufgenommen und mit Natronlauge basisch gestellt (pH >13). 1,5 mol wasserfreies Trimethylamin werden zudosiert. Die Suspension wird 8 bis 12 Stunden bei Raumtemperatur gehalten, anschließend wird zur Entfernung von Restmengen an Amin auf 100°C erhitzt.



In DE-19 634 393 wird ein methanolfeuchtes Chlormethylat in 2,5 Gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung mit Dimethylaminoethanol umgesetzt. Angaben über die Stabilität des Harzes werden nicht gemacht. Die Methanolfeuchte des Chlormethylates führt dazu, daß die Aminierung in einem Wasser/Methanolgemisch durchgeführt wird.

Die genannten Schriften zeigen, daß die Reaktionsbedingungen der Aminierung die Stabilität des daraus hergestellten Anionenaustauschers wesentlich beeinflussen.

10 Es besteht ein Bedarf stabile Anionenaustauscher herzustellen nach einem Verfahren, das auf den Einsatz von organischen Solventien verzichtet und die Menge an anorganischem Salz - wie Natriumchlorid - möglichst klein hält.

15 Reste der organischen Solventien verbleiben nämlich immer im Harz und verunreinigen bei Einsatz der Harze als Anionenaustauscher das zu reinigende Wasser. Ferner ist es verfahrenstechnisch aufwendig, das nach der Aminierung in der Reaktionsbrühe vorhandene organische Solvenz abzutrennen. Die Menge an anorganischem Salz sollte aus Umweltschutzgründen und Kostengründen möglichst niedrig sein.

20 In der vorliegenden Erfindung wird die Herstellung eines Anionenaustauschers durch Umsetzung eines aromatischen, vernetzten, Haloalkylgruppen enthaltenden Copolymeren mit einem Amin beschrieben. Die Aminierung wird in Gegenwart einer wäßrigen Lösung eines anorganischen Salzes durchgeführt. Jedes anorganische Salz kann eingesetzt werden, solange es wasserlöslich ist. Dazu gehören wasserlösliche Halogenide, Carbonate und Sulfate von Alkalimetallen wie Natrium und Kalium und von  
25 Erdalkalimetallen wie Magnesium und Calcium. Bevorzugt wird Natriumchlorid eingesetzt.

30 Das anorganische Salz wird in einer Menge von weniger als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge Wasser eingesetzt. Bevorzugt werden 1 bis 4,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, anorganisches Salz, bezogen auf die

Gesamtmenge Wasser, eingesetzt. Die Gesamtmenge Wasser ergibt sich aus der Summe an zugesetztem Wasser und der in der wäßrigen Aminlösung eingebrachten Wassermenge.

Die Wasserfeuchte des Harzes bleibt zunächst hierbei unberücksichtigt.

Wasser erfüllt bei der Aminierung verschiedene Aufgaben. Zum einen ist es Rührmedium, zum anderen ist es Reaktionsmedium oder es ist auch in der vorliegenden Erfindung Lösemittel für das Amin.

Während der Aminierung nimmt das Harz kontinuierlich Wasser auf und quillt hierbei auf. Daher ist eine Mindestmenge an Wasser notwendig, um den Ansatz überhaupt rührfähig zu halten. Es gibt keine besondere Obergrenze an Wasser. Ein oberer Grenzbereich ergibt sich aber dadurch, daß bei Einsatz einer sehr großen Wassermenge die Konzentration des Amins klein ist bei vorgegebenem Molverhältnis Amin zu Chlor (im Chlormethylat). Ferner erniedrigt sich die Raum/Zeit-Ausbeute, wenn man sehr verdünnt fährt. Zudem erhöht sich die Menge an anorganischem Salz, das bei vorgegebener Salzkonzentration eingesetzt werden muß.

Pro Gramm Halogenalkylgruppen enthaltendem Perlpolymerisat sollen mindestens 1,5 Gramm, bevorzugt 3 Gramm Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Halogenalkylgruppe Chlormethylat eingesetzt.

Es ist nicht notwendig, ein organisches Lösemittel zuzusetzen.

Als Aminierungsreagens werden bevorzugt Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin eingesetzt.

Beim Einsatz von beispielsweise Chlormethylatgruppen enthaltendem Perlpolymerisat wird die Menge Amin, die zur vollständigen Umsetzung des Chlormethylates erforderlich ist, eingesetzt. Diese muß mindestens 1 mol Amin, bezogen auf 1 mol



Chlor im Chlormethylat, betragen. Bevorzugt werden 1,15 mol Amin pro mol Chlor eingesetzt.

5 Die Temperatur, bei der die Aminierung durchgeführt wird, kann im Bereich zwischen Raumtemperatur und 160°C liegen. Bevorzugt wird bei Temperaturen zwischen 70 und 120°C, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 70 und 110°C, gearbeitet.

10 Nach beendeter Aminierung wird die Flüssigkeit vom aminierten Perlpolymerisat abgetrennt. Zur Reinigung wird das Perlpolymerisat mit wässriger, verdünnter Salzsäure aufgenommen und 1 bis 6 Stunden bei Temperaturen zwischen 40 und 90°C gerührt.

15 Die Konzentration der Salzsäure kann im Bereich 1 bis 15Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% liegen.

### Messung der Harzstabilität

Bestimmung der Anzahl perfekter Perlen im Originalzustand:

100 Perlen werden unter dem Mikroskop betrachtet. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen, die Risse tragen oder Absplitterungen zeigen. Die Anzahl perfekter Perlen ergibt sich aus der Differenz der Anzahl beschädigter Perlen zu 100.

Bestimmung der Anzahl perfekter Perlen im Quellungsstabilitätstest:

In eine Säule werden 25 ml Anionenaustauscher in die Chloridform eingefüllt. Nacheinander werden 4 gew.-%ige wäßrige Natronlauge, Edelwasser, 6 gew.-%ige Salzsäure und voll entsalztes Wasser beaufschlagt, wobei die Natronlauge und die Salzsäure von oben durch das Harz fließen und das Edelwasser von unten durch das Harz gepumpt wird. Die Elution erfolgt zeitgetaktet über ein Steuergerät. 20 Arbeitszyklen sind nach 20 Stunden beendet. Nach Ende der Arbeitszyklen werden von dem Harzmuster 100 Perlen ausgezählt. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen von 100, die durch Risse oder Absplitterungen geschädigt sind, also nicht perfekt sind.

### Herstellung des Copolymeren:

Die Herstellung des Copolymeren erfolgt nach den in den Anmeldungen EP-0 098 130, EP-0 101 943, EP-0 481 603, EP-0 448 391, EP-0 062 088, US-A 4 419 245 beschriebenen seed/feed-Verfahren sowie nach den in den Anmeldungen US-A-4 444 961, EP-0 046 535 beschriebenen Beispielen.

Ferner kann das Copolymer auch nach den in den US-A 2 788 330, US-A 3 509 078 und US-A 4 501 526 beschriebenen Verfahren sowie nach Verfahren in Vinyl and Related Polymers, C. Schildknecht, Wiley, 1952, S. 68-75 hergestellt werden.

## Beispiel 1

### **Herstellung eines Perlpolymerisates**

5 3,59 g Borsäure und 0,99 g Natriumhydroxid werden in einem 4 l Glasreaktor in 1160 ml VE-Wasser gelöst. In diese Lösung werden 190,5 g eines mikroverkapselten kugelförmigen Styrolpolymerisates mit 0,5 % Divinylbenzolgehalt als Saat (mittlere Teilchengröße 215  $\mu\text{m}$ ) dispergiert. Die Mikrokapsel besteht aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acryl-

10 amid und Acrylsäure. Danach wird während 30 min eine Mischung aus 845 g Styrol, 48 g Acrylnitril, 116 g Divinylbenzol (80 %, handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylbenzol) und 8 g Dibenzoylperoxid (75 %, handelsübliche wasserfeuchte Qualität) hinzudosiert und anschließend 1 h gerührt. Nach dieser Zeit werden 60 ml einer 2 Gew.-%igen Methylhydroxypropylcelluloselösung hinzuge-

15 fügt. Der Ansatz wird durch Temperaturerhöhung auspolymerisiert, abgekühlt, über ein 32  $\mu\text{m}$ -Sieb gewaschen und getrocknet. Man erhält 1150 g eines regelmäßig geformten Perlpolymerisates. Die Teilchengrößenverteilung des Perlpolymerisates (mittlere Teilchengröße 400  $\mu\text{m}$ ) bildet die Teilchengrößenverteilung der Saat exakt ab.

20

## Beispiel 2

### **Chlormethylierung eines Perlpolymerisates**

25 In einem 3 l Sulfierbecher wird eine Mischung aus 1600 g Monochlordimethylether, 165 g Methylal und 5 g Eisen(III)chlorid vorgelegt und anschließend 300 g Perlpolymerisat aus Beispiel 1 zugegeben. Das Perlpolymerisat wird 30 min bei Raumtemperatur gequollen und in 3 h auf Rückflußtemperatur (55°C) erhitzt. Anschließend rührt man weitere 1,75 h unter Rückfluß nach. Während der Reaktionszeit werden ca.

30 275 g Salzsäure und leichtsiedende Organika abgetrieben. Anschließend wird die dunkelbraune Reaktionssuspension abfiltriert, das Chlormethylat mit einer Mischung

aus Methylal und Methanol, anschließend mit Methanol, dann mit Edelwasser, intensiv gewaschen. Man erhält 680 g wasserfeuchtes, chlormethyliertes Perlpolymerisat. Chlorgehalt: 18,7 %.

100 ml nutschfeuchtes Chlormethylat wiegen 65,9 g. Sie enthalten 12,45 g Chlor entsprechend 0,351 mol.

### Beispiel 3

#### **Umsetzung des chlormethylierten Perlpolymerisates aus Beispiel 2 mit Trimethylamin**

Im Autoklav werden 1179 ml Edelwasser vorgelegt. Dazu dosiert man 136,4 g Natriumchlorid. Dazu werden 800 ml nutsch(wasser)feuchtes, chlormethyliertes Perlpolymerisat (entsprechend 527,3 g trockenes, chlormethyliertes Perlpolymerisat mit einem Chlorgehalt von 18,7 Gew.-%) und 401,3 g 45 gew.-%ige wäßrige Trimethylaminlösung gegeben.

Die Suspension wird in 1 h auf 120°C erhitzt und weitere 3 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mutterlauge abgesaugt, das Harz wird mit 800 ml Edelwasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wird abdestilliert und durch 2000 ml 3 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure ersetzt. Die Suspension wird 4 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abdestilliert, das Harz wird mit Wasser aufgenommen und in einer Säule von unten mit 6 Bettvolumina Edelwasser eluiert.

Ausbeute: 2170 ml Harz eingerüttelt.

### Beispiele 4 bis 9

Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 3 vorgegangen mit der Änderung, daß die Menge an Kochsalz variiert wurde.

### Beispiel 10

Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 3 vorgegangen mit der Änderung, daß kein Kochsalz eingesetzt wurde.

- 5 In Tabelle 1 sind Daten zu den Einsatzmengen der verschiedenen Beispiele zusammengefaßt.

**Tabelle 1**

Beispiel	3	4	5	6	7	10
Wasser in Gramm	1179	1179	1179	1179	1179	1179
NaCl in Gramm	136,4	102,5	75,3	49,1	24,1	0
45 Gew.-%ige Trimethylaminlösung (TMA) in Gramm	401,3	401,3	401,3	401,3	401,3	401,3
Wasser in der TMA Lösung in Gramm	220,7	220,7	220,7	220,7	220,7	220,7
Gesamtwassermenge	1399,7	1399,7	1399,7	1399,7	1399,7	1399,7
Gew.-% an Natriumchlorid bezogen auf die Wassermenge	9,75	7,32	5,38	3,51	1,72	0

10

In Tabelle 2 sind Ergebnisse der Ausprüfung der Endprodukte zusammengefaßt.

**Tabelle 2**

Beispiel	3	4	5	6	7	10
Anzahl perfekter Perlen im Originalzustand von 100	98	99	98	98	96	97
Anzahl perfekter Perlen nach dem Quellungsstabilitätstest von 100	97	97	97	98	92	87
Austauschkapazität in mol/l Harz	1,331	1,307	1,288	1,324		1,312
Restchlorgehalt in Gew.-%	0,33	0,15	0,071	0,068	0,41	0,05

Die Daten in Tabellen 1 und 2 zeigen, daß bei Einsatz einer 1,72 Gew.-%igen Kochsalzlösung (Beispiel 7) im Vergleich zu einer rein wäßrigen Lösung (Beispiel 10) die Quellungsstabilität der Perlen von 87 auf 92 perfekten Perlen zunimmt. Bei Einsatz einer 3,51 Gew.-%igen Natriumchlorid-Lösung (Beispiel 6) erhöht sich die Stabilität auf 98 % perfekter Perlen. Bei weiterer Erhöhung der Natriumchloridkonzentration erfolgt keine Erhöhung der Stabilität. Der Stabilitätswert nimmt hingegen um einen Punkt ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung osmotisch und mechanisch stabiler gelförmiger Anionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte, gelförmige Styrol Divinylbenzol Perlpolymerisate, die Halogenalkylgruppen enthalten, in Gegenwart von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Wasser, eines anorganischen Salzes aminiert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminierung in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminierung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 160°C durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Salze wasserlösliche Halogenide, Carbonate und Sulfate von Alkalimetallen wie Natrium und Kalium und von Erdalkalimetallen wie Magnesium und Calcium eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aminierungsreagens der Reihe Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin oder Tributylamin eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß pro Gramm trockenem Chlormethylal mindestens 1,5 Gramm Wasser eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur vollständigen Umsetzung des Chlormethylates mindestens 1 mol Amin, bezogen auf 1 mol Chlor im Chlormethylat, eingesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/02399

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F8/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 776 911 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 4 June 1997 (1997-06-04) cited in the application page 3, line 35 - line 46 page 4, line 3 - line 27; claims 1-12 ---	1-7
X	US 4 585 800 A (S. H. MESSING) 29 April 1986 (1986-04-29) column 3, line 14 - line 46; claims 1-10; example 1 --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 1999

Date of mailing of the international search report

06/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/02399

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 18, 30 October 1989 (1989-10-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 155499d, page 82; XP000253104 abstract & SU 1 479 460 A (PLASTMASSY SCIENTIFIC-INDUSTRIAL ENTERPRISES) 15 May 1989 (1989-05-15) ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 16, 19 April 1976 (1976-04-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 106533a, page 36; XP002088952 abstract & RO 57 961 A (INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARA "PETRE PONI") 4 November 1974 (1974-11-04) -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/EP 99/02399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 776911 A	04-06-1997	JP 9150066 A US 5726210 A	10-06-1997 10-03-1998
US 4585800 A	29-04-1986	NONE	
SU 1479460 A	15-05-1989	NONE	
RO 57961 A	15-02-1975	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In : tionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F8/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	EP 0 776 911 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 4. Juni 1997 (1997-06-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 35 - Zeile 46 Seite 4, Zeile 3 - Zeile 27; Ansprüche 1-12	1-7
---	---	-----

X	US 4 585 800 A (S. H. MESSING) 29. April 1986 (1986-04-29) Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 46; Ansprüche 1-10; Beispiel 1	1-7
---	--	-----

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02399

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 18, 30. Oktober 1989 (1989-10-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 155499d, Seite 82; XP000253104 Zusammenfassung &amp; SU 1 479 460 A (PLASTMASSY SCIENTIFIC-INDUSTRIAL ENTERPRISES) 15. Mai 1989 (1989-05-15)</p> <p>---</p>	1
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 16, 19. April 1976 (1976-04-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 106533a, Seite 36; XP002088952 Zusammenfassung &amp; RO 57 961 A (INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARA "PETRE PONI") 4. November 1974 (1974-11-04)</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 776911	A	04-06-1997	JP	9150066 A	10-06-1997
			US	5726210 A	10-03-1998
-----					
US 4585800	A	29-04-1986	KEINE		
-----					
SU 1479460	A	15-05-1989	KEINE		
-----					
RO 57961	A	15-02-1975	KEINE		
-----					



**Bibliographic Information**

**Synthesis and properties of monodisperse crosslinked basic anion exchangers by microencapsulation polymerization followed by aminomethylation.** Klipper, Reinhold; Struver, Werner; Schnegg, Ulrich; Seidel, Rudiger; Mitschker, Alfred; Lutjens, Holger. (Bayer Ag, Germany). Eur. Pat. Appl. (2001), 13 pp. CODEN: EPXXDW EP 1078688 A2 20010228 Designated States R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO. Patent written in German. Application: EP 2000-117272 20000816. Priority: DE 99-19940864 19990827; DE 99-19954393 19991112. CAN 134:195210 AN 2001:152277 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
EP 1078688 2000-117272	A2 20000816	20010228	EP
EP 1078688	A3	20030122	
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO			
DE 19954393 1999-19954393	A1 19991112	20010301	DE
JP 2001098019 2000-255812	A2 20000825	20010410	JP
CN 1286143 2000-126064	A 20000828	20010307	CN

Priority Application

DE 1999-19940864	A	19990827
DE 1999-19954393	A	19991112

**Abstract**

Monodisperse basic anion exchangers of variable basicity are prepd. by: (1) radical polymn. of monomer droplets consisting of a monovinyl arom. compd. and a poly(vinylarom. compd.) to





monodisperse crosslinked polymer beads, (2) amidomethylation of the polymer beads to phthalimide derivs., (3) redn. (e.g., with alk. formalin soln.) of the amidomethylated beads to aminomethylated polymer beads, and (4) alkylation of the aminomethylated polymer beads. The polymn. is preferably carried out in microencapsulated form in the presence of a complex coacervates, such as a protective colloid (e.g., gelatin, starch, polyvinyl alc., etc.). The aminomethyl group can be of general structures  $[(CH_2)_n-NR_1R_2]$  and  $[(CH_2)_n-NR_1R_2R_3]^+X^-$ , in which  $R_1, R_2, R_3 = H, alkyl, hydroxyalkyl, or alkoalkyl$ ;  $n = 1-5$ ; and  $X^-$  is an anion. The anion exchangers have special use in wastewater treatment for removal of dyes, anions, and org. compds.

